Ueber

einige Anisylamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hochlöblichen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

eingereicht von

Oscar J. Steinhart
aus New-York
U. S. A.

Erlangen 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber

einige Anisylamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hochlöblichen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

eingereicht von

Oscar J. Steinhart
aus New-York
U. S. A.

Erlangen 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Vorliegende Arbeit wurde von mir auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Otto Fischer im hiesigen Universitäts-Laboratorium unternommen und unter seiner Leitung zu Ende geführt.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die vielfache Anregung und die freundliche Unterstützung, welche mir von seiner Seite zu Theil wurde, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0109

Nachdem Würtz 1848 durch Destillation des Aethylesters der Isocyansäure mit Kalilauge das Aethylamin, den Repräsentanten einer neuen Klasse von Verbindungen, Amine genannt, erhalten hatte, zeigte die im darauffolgenden Jahre (1849) von Hofmann gefundene Synthese, aus Alkyljodiden (oder Bromiden) und Ammoniak, in welch' naher Beziehung die Amine zum Ammoniak standen.

Eben diese Synthese und die grosse Aehnlichkeit, welche die Amine in ihrem Verhalten zum Ammoniak zeigten, veranlasste, dieselben als Derivate des letzteren aufzufassen, indem ein, zwei oder alle Wasserstoffatome durch Radicale ersetzt waren.

Währenddem wir in den Aminen der Fettreihe Verbindungen mit ausgeprägt basischem Charakter haben, von denen z. B. die tertiären Ammoniak aus Ammoniumsalzen in Freiheit setzen können, erhalten wir durch directe Einführung von Phenylgruppen in das Ammoniak Körper von weit schwächerer Basicität, von denen beispielsweise das Triphenylamin nicht mehr im Stande ist, Salze zu bilden [1]).

Anders gestaltet sich die Sache jedoch, wenn wir die Gruppe Benzyl-C_6H_3-CH_2- in das Ammoniak einführen, oder, wie man es auch auffassen kann, ein Wasserstoffatom der Methylgruppe der Methylamine durch Phenyl ersetzen.

Wir gelangen so zu einer Reihe von Verbindungen, die sich den fetten Aminen als ganz analog erweisen.

Mendius (Ann. Ch. 121, 144) stellte durch Reduction von Benzonitril-C_6H_3CN mittelst Zinn und Salzsäure das

---

1) Cannizzaro (Ann. Ch. Spl. Bd. 4, 24) machte zuerst auf den Unterschied zwischen Toluidin und Benzylamin, welches man damals noch für identisch hielt, aufmerksam.

Benzylamin zuerst dar. Er characterisirt dasselbe als ein bei 183° siedendes Oel von stark basischer Natur, welches begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, gut krystallisirende Salze und eine Platinverbindung gibt.

Hofmann (B. B. 1, 102) gelangte auf ähnlichem Wege, nämlich durch Reduction von Thiobenzamid $C_6H_5CSNH_2$ zu demselben Körper.

Durch Behandeln von Benzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak erhielten Cannizzaro (Ann. Ch. 134, 128) und Limpricht (Ann. Ch. 154, 305) die primären, secundären und tertiären Basen, die durch die verschiedene Löslichkeit der Salze getrennt wurden.

Ebenso kann man auch zu substituirten Benzylaminen kommen, indem man z. B. Benzylchlorid mit Anilin behandelt.

Währenddem wir so eine Reihe von Methoden haben, um Benzylamine darzustellen, wären dieselben jedenfalls umständliche und weitläufige gewesen, um im Kern substituirte Derivate zu erhalten.

Nach der von O. Fischer (B. B. 19, 248) gefundenen Reaction geht Benziliden-Anilin bei Reduction mit absolutem Alkohol und Natrium unter Aufnahme von 2 Wasserstoffen in Benzylphenylamin über

$$C_6H_5N{=}CHC_6H_5 + 2C_2H_6O + 2Na = 2C_2H_5ONa + C_6H_5 - NH - CH_2C_6H_5.$$

Aehnlich verhält sich auch das Hydrobenzamid, welches bei gleicher Behandlung Mono- und Dibenzylamin liefert. Nach gegenwärtigen Anschauungen theilt man dem Hydrobenzamid folgende Constitution zu:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH = N \\ C_6H_5CH = N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CHC_6H_5.$$

Es würde also die Reaction etwa im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_6H_3{-}CH)_3N_2 + 6C_2H_6O + 6Na = 6C_2H_5{-}ONa + C_6H_5{-}CH_2NH_2 + \begin{matrix} C_7H_5{-}CH_2 \\ C_6H_3{-}CH_2 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup NH$$

Nun sind aber beide Ausgangsmaterialien leicht zu bebeschaffen, da sich Aldehyde bekanntlich mit primären Ami-

nen, sowie auch mit Ammoniak zu Verbindungen vom Typus des Benziliden-Anilins und Hydrobenzamids vereinigen.

Es war somit durch Anwendung von substituirten Aldehyden die Möglichkeit geboten, substituirte Benzylamine zu erhalten.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Fischer habe ich nun diese Versuche auf den Anisaldehyd ausgedehnt, wobei ich zu den folgenden Resultaten gelangte.

Reduction von Anishydramid.

Anisaldehyd $C_6H_4(OCH_3)CHO$ (para) geht beim Stehen mit wässerigem Ammoniak nach Cahours (Ann. Ch. 56, 309) und Bertagni (Ann. Ch. 88, 128) in Anishydramid über, das in weissen Prismen krystallisirt, die bei 120° schmelzen und folgende Zusammensetzung besitzen: $(C_6H_4(OCH_3)CH)_3N_2$.

Zur Reduction wurden 20 gr des ganz trocknen Hydramids in vollständig absolutem (über Kalk getrocknetem) Alkohol gelöst und unter Umschütteln 400 gr 3 % Natriumamalgam (berechnete Menge 240 gr) zugegeben und zuletzt zur Beförderung der Reaction gelinde auf dem Wasserbade erwärmt.

Die beste Ausbeute wurde erhalten, wenn man das Reactionsgemisch unter zeitweisem Umschütteln etwa 24—30 Stunden sich selbst überlässt. Bei der Anwendung von metallischem Natrium gelang es mir nicht, irgend welche Ausbeute zu erhalten, da die bei dieser Art von Reduction verursachte Erhitzung eine tiefergnhende Zersetzung der gebildeten Producte zu veranlassen scheint.

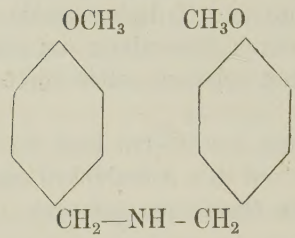
Die Reaction sollte etwa im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3)CH = N \\ C_6H_4(OCH_3)CH = N \end{matrix} \diagdown\!\diagup CH(OCH_3)C_6H_4 + 6Na + 6C_2H_6O =$$

$$6C_2H_3{-}ONa + (C_6H_4(OCH_3)CH_2)_2NH + C_6H_4(OCH_3)CH_2{-}NH_2$$

Es sollten dementsprechend gleiche Theile von Mono- und Dianisylamin gebildet werden, man erhält jedoch bei Anwendung von 20 gr Anishydramid im günstigten Fall ca. 8—10 gr Di- und 3—4 gr. Monoamin.

Dianisylamin.



Nach mehrmaligen Versuchen hatte sich über der Quecksilberschicht ein grünlichgelb gefärbtes Oel abgeschieden, das sich als Dianisylamin erwies. Zu dem alkoholischen Reductionsgemisch wurde Wasser gesetzt und die Lösung von dem Oel abdecantirt, letzteres mehrmals mit Wasser nachgewaschen und durch Aether aufgenommen. Nach scharfem Trocknen über Aetzkali und Abdestilliren des Aethers blieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das nach einigem Stehen in einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) zu einer krystallinischen Masse von Nadeln erstarrte. Dieselben wurden durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem daranhaftenden Oel befreit und auf Thon gebracht, wodurch sie vollständig weiss wurden.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,3245 gr Subst. lieferten 0,2135 H_2O u. 0,8888 gr CO_2

Gef.	Ber.
C 74,64 %	74,70 %
H 7,28 „	7,35 „

Das Dianisylamin ist ein im reinen Zustande weisser bei 34° schmelzender, in Nädelchen krystallisirender Körper, der in Wasser unlöslich, sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Beim Destilliren zersetzt er sich, ähnlich wie das Dibenzylamin (vergl. Brunner Ann. 151, 133) zwischen 130—180°, indem eine klare Flüssigkeit und ein weisser krystallinischer Körper sich bilden, die nicht näher untersucht wurden; gleichzeitig findet auch eine starke Ammoniakentwicklung statt.

Salzsaueres Dianisylamin.

$(C_6H_4(OCl_3)Cl_2)_2NH$. HCl.

Die wie oben beschrieben von dem Oel entfernte, verdünnte alkoholische Lösung wird, ohne auf die durch Zusatz von Wasser entstehende weitere Ausscheidung von Dianisylamin Rücksicht zu nehmen, mit Salzsäure im Ueberrchuss versetzt und zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade eingeengt. Nach Erkalten der ziemlich concentrirten Lösung schied sich das salzsaure Salz des Dianisylamins in hellgelb gefärbten Blättchen aus, die abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt grosse flache Prismen vom Schmelzpunkt 243° liefern. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,436 Salz lieferte 0,210 gr AgCl,

Gef.	Ber.
11,92 % Cl.	12,07 % Cl

was der Formel $(C_6H_4(OCH_3)CH_2)_2NH$. HCl entspricht.

Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt, wenn nicht ganz rein, in warzenförmigen Krystallen; in Alkohol löst es sich leicht. Salpetersäure fällt aus seiner Lösung das schwerer lösliche Nitrat. Mit Natronlauge versetzt findet eine Ausscheidung der Base in Form eines weissen flockigen Niederschlages statt.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen einer Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid in gelben Nadeln aus, die sich beim Stehen jedoch dunkler färben und zersetzen.

$[(C_6H_4(OCH_3)CH_2]_2NH$. $HCl]_2PtCl_3$

0,562 gr Salz gaben 0,1155 gr Platin.

Gef.	Ber.
20,60 % Pt	20,80 % Pt

Nitrodianisylamin $(C_6H_4(OCH_3)CH_2)_2N$. NO.

Die warme wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit der nöthigen Menge einer Natriumnitritlösung versetzt, wobei sich der Körper als weisser Niederschlag ausschied, der sich beim Schütteln zu einer hellgelb gefärbten Masse

zusammenballte. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet er prächtig seidenglänzende Nadeln vom Sch'pkt. 80°, welche die Liebermann'sche Reaction zeigen.

$$\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3)CH_2 \\ C_6H_4(OCH_3)CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N \,.\, NO.$$

0,4583 gr Subst. = 0,2610 H_2O u. 1,1210 CO_2
0,421 „ „ = 0,04016 gr N

	Gef.	Ber.
C	66,96 %	67,13 %
H	6,32 „	6,29 „
N	9,54 „	9,79 „

Anisylamin.

Das Filtrat des salzsauern Dianisylamins, welches das salzsaure Monoanisylamin in Lösung enthält, wurde mit überschüssiger concentrirter Natronlauge versetzt, wobei eine milchige Trübung erfolgt, die von der ausgeschiedenen Base herrührt. Die eventuell mit Kochsalz gesättigte Lösung wird wiederholt mit Aether extrahirt, derselbe getrocknet und abdestillirt. Es blieb ein gelblich gefärbtes Oel von stark aminartigem Geruch zurück, welches sehr rasch Kohlensäure aus der Luft anzog und sich dabei in ein weisses krystallinisches Salz verwandelte.

Im Vacuum destillirt das Oel zwischen 170—175°, unter Luftdruck steigt die Temperatur rasch auf 220° und es geht zwischen 220—223° eine wasserhelle Flüssigkeit über.

Unter Ammoniakentwicklung fällt das Thermometer allmählich, es geht ein gelb gefärbtes Oel über, das sich nicht mehr in Säuren löst, sondern sich roth färbt.

Um Absorption von Kohlensäure zu vermeiden, nimmt man die Destillation am besten im Wasserstoffstrom vor.

Die so erhaltene Base hat die Formel

$C_6H_4(OCH_3)CH_2NH_2$

0,2560 gr Subst. = 0,1915 gr H_2O u. 0,657 CO_2

Gef.	Ber.
C 69,97 %	70,07 %
H 8,31 „	8,03 „

Sie ist eine wasserklare bewegliche Flüssigkeit, welche in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich ist und wie erwähnt an der Luft leicht in ein Carbonat übergeht; concentrirte Schwefelsäure ruft eine tief rothe Färbung hervor, mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, wodurch man sie auch vom Dianisylamin trennen kann.

Das salzsaure Salz des Anisylamins ist in Wasser, sowie in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen in Gestalt von weissen Blättchen aus, die bei 232° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_4(OCH_3)CH_2NH_2$. HCl besitzen.

Platinchlorid fällt selbst aus einer ziemlich verdünnten wässerigen Lösung das Platindoppelsalz, welches in glänzenden hellgelben Nadeln krystallisirt, die bei 210° schmelzen.

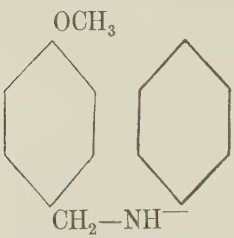
0,377 Subst. = 0,1085 Platin

Ber.	Gef.
28,6 % Pt	28,8 % Pt

Also die Formel:

$[C_6H_4(OCH_3)CH_2 . NH_2HCl]_2PtCl_4$.

Anisylanilin (Anisylphenylamin).



Das von Schiff (Ann. Ch. 150, 195) erhaltene Anishydranilid von der Formel $C_6H_4(OCH_3)CH = NC_6H_5$ geht beim Behandeln mit absolutem Alkohol und Natrium oder

besser Natriumamalgam unter Aufnahme von Wasserstoff in Anisylanilin über:

$C_6H_4(OCH_3)CH = NC_6H_5 + 2Na + 2C_2H_6O =$
$C_6H_4(OCH_3)CH_2 \diagdown$
$\qquad\qquad C_6H_5 \diagup NH + 2C_2H_5ONa.$

Zur Reduction wurden 5 gr des vollständig trocknen Hydranilids in 60 gr absolutem Alkohol gelöst und unter Umschütteln und gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade 170 gr 3 % Natriumamalgam allmählich zugegeben.

Nach beendigter Reaction giesst man die alkolische Lösung in das 4—5fache Volumen kalten Wassers, wobei sich ein gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der sich beim Schütteln und Stehenlassen zu Boden setzt; die Ausbeute ist hierbei eine sehr gute (80 %).

Wendet man bei dieser sowie auch bei den folgenden Reductionen metallisches Natrium an, so ist das Reductionsproduct kein so reines, sondern durch Harz verunreinigt und in Folge dessen dunkler gefärbt. Um es zu reinigen löst man es am besten in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure und fällt die Base durch Natronlauge, nachdem man von dem Harz abfiltrirt hat.

Das Paramethoxybenzylphenylamin bildet, aus einer Lösung von Holz- und Weingeist umkrystallisirt, gut ausgebildete Tafeln oder Prismen, die bei 64,5° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Benzol, Ligroïn, Aether, Chloroform ist es leicht löslich. —

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

I. 0,326 Subst. ergaben 0,945 gr CO_2 u. 0,206 gr H_2O
II. 0,501 „ „ 1,453 „ CO_2 u. 0,3025 „ H_2O
0,333 „ „ 0,0213 gr N.

	Gef.		Ber.
C	79,13 %	79,04 %	79,25 %
H	7,02 „	6,71 „	6,60 „
N	6,42		6,60 „

Der Körper ist in verdünnten Mineralsäuren ziemlich leicht löslich, ebenso in Eisessig, zeigt jedoch die Neigung, beim Eindampfen der Salzlösungen sich unter Säureabspaltung zu zersetzen. Das Hydrochlorat krystallisirt in weissen

Blättchen von der Zusammensetzung

$$C_6H_4(OCH_3)CH_2 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup NH \cdot HCl,$$

die bei 163° schmelzen. Versetzt man eine wässerige Lösung des Salzes mit Eisenchlorid, so entsteht eine grüne Färbung, die aber nach einiger Zeit verschwindet. Das Sulfat erhält man in gelben Warzen, die an der Luft zerfliessen. —

Das Platinat bildet hellgelbe Nadeln von der Formel:

$$\left[C_6H_4(OCH_3)CH_2 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup NH \cdot HCl\right]_2PtCl_4$$

0,5195 Subst. ergaben 0,1125 Platin.

Ber.	Gef.
22,11 % Pt	21,8 % Pt.

Nitrosoanisylphenylamin.

$$C_6H_4 \lessdot \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N \cdot NO.$$

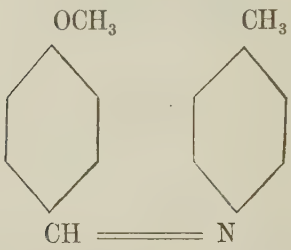
5 gr des Anilids wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die nöthige Menge Natriumnitrit unter Kühlen zugegeben, wobei sich die Verbindung beim Schütteln als hellbraun gefärbter Körper ausscheidet. In Alkohol leicht, in Aether weniger leicht löslich und aus einem Gemenge von beiden umkrystallisirt, bildet er schon ausgebildete spitze glänzende Prismen vom Schpkt. 104°.

0,3905 Subst. = 0,046 N.

Ber.	Gef.
11,57 % N	11,90 % N.

Die Bromverbindung des Anisylphenylamins, welche durch Einwirkung von Bromwasser auf die salzsaure Lösung der Base erhalten wurde, konnte selbst durch viermaliges Umkrystallisiren nicht rein, sondern nur in schmutzig braunen Nadeln erhalten und daher auch nicht analysirt werden.

Anisparahydrotoluid.



6 gr Anisaldehyd und 5 gr Paratoluidin wurden gemengt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich nach dem Erkalten eine hellgelb gefärbte krystallinische Masse aus. Zur Entfernung des überschüssigen Toluidins und Aldehyds wurde das Product mit verdünnter Essigsäure und dann mit kaltem Alkohol nachgewaschen und aus letzterem umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 92°, die sich an der Luft allmählich dunkler färben.

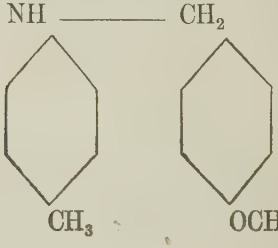
$$C_7H_4(OCH_3)CHO + NH_2C_6H_4CH_3 = H_2O + C_6H_4(OCH_3)CH{=}N\overset{(1)}{C_6}H_4\overset{(4)}{C}H_3$$

0,323 gr Subst. ergaben 0,946 gr CO_2 u. 0,197 gr H_2O
0,430 gr „ „ 1,263 gr CO_2 u. 0,261 gr H_2O
0,295 gr „ „ 0,0177 gr N.

Analyse.

	Gef. I.	II.	Ber.
C	79,88 %	80,23 %	80,00 %
H	6,80 „	6,75 „	6,67 „
N	6,01 „		6,22 „

Anisyltoluidin (para) (Toluylanisylamin).



Zur Reduction wurden 5 gr Anishydrotoluid mit der nöthigen Menge Natriumamalgam (3 %) und absolutem Alkohol behandelt in Wasser gegossen und der so erhaltene hellgelbe Krystallbrei auf der Saugpumpe abfiltrirt. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung der Base in 4—5 cm langen weissen Säulen erhalten, die bei 68° schmolzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich.

I. 0,302 gr Subst. ergaben 0,878 gr CO_2 u. 0,2066 H_2O
II. 0,421 „ „ „ 1,2195 „ CO_2 u. 0,2955 H_2O
0,310 „ „ „ 0,0185 N.

	Gef.		Ber.
	I.	II.	
C	79,04 %	79,00 %	79,29 %
H	7,60 „	7,80 „	7,49 „
N	5,96 „		6,17 „

In Säuren ist die Base schwerer als das entsprechende Aniiid löslich und hat noch mehr als dieses das Bestreben, sich beim Eindampfen der Lösungen zu zersetzen.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die bei 160° schmelzen.

0,632 Salz gaben 0,346 AgCl.

Ber.	Gef.
13,7 % Cl	13,6 % Cl.

Die Platinverbindung krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln.

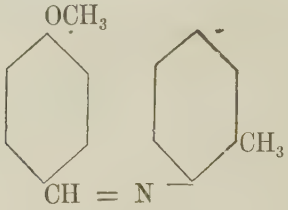
Nitrosoanisyltoluylamin (para).

Die Nitrosoverbindung, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildet aus heissem Alkohol gut ausgebildete, stark glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 108°. Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,362 gr Subst. = 0,0421 gr N.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$.	Gef.
N 11,79 %	11,49 %

Anishydroorthotoluid (Anisylidenorthotoluidin).



Moleculare Gewichtsverhältnisse Anisaldehyd und ortho-Toluidin condensiren sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Wasserabspaltung zu einem hellbraun gefärbten Oel, das auch bei längerem Stehen an einem kühlen Orte nicht fest wurde. Treibt man jedoch das Wasser auf dem Oelbade zwischen 110—120° aus, so erhält man nach dem Erkalten nach einiger Zeit eine krystallinische Masse von gelben Nadeln. Aus Alkohol oder Aether lässt sich der Körper nicht rein erhalten, da er beim Verdunsten der Lösungsmittel immer wieder als Oel zurückbleibt. Behufs Reinigung wird das feste Product mit verdünntem Alkohol und Essigsäure gewaschen und auf einen Thonteller gestrichen, wodurch es fast weiss wird. Schmelzpunkt 32°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,502 gr Subst. ergab 1,468 gr CO_2 u. 0,3067 gr H_2O
0,323 „ „ „ 0,0203 „ N.

	Gef.	Ber.
C	79,78 %	80,00 %
H	6,79 „	6,67 „
N	6,29 „	6,22 „

Ortho-Toluylanisylamin.

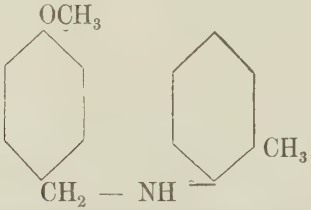
Das oben erhaltene Condensationsproduct wurde, wie vorher beschrieben reducirt, und es resultirte beim Verdünnen mit Wasser ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt dreieckige farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 55° liefert. Im Vergleich zum Paraproduct zeichnet sich dieser Körper durch seine leichtere Löslichkeit in Säuren aus.

Analyse:

0,399 gr Subst. ergaben 0,160 gr CO_2 0,269 gr H_2O
0,252 „ „ „ 0,0155 „ N.

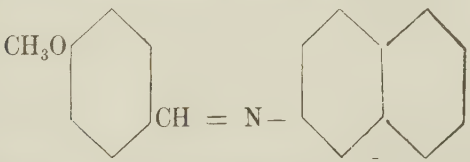
	Ber.	Gef.
C	79,29 %	79,48 %
H	7,49 „	7,54 „
N	6,17 „	6,46 „

Also die Formel des Anisyltoluidins (ortho)



Das Nitrosamin scheidet sich als gelb gefärbtes Oel aus, das durch Aether extrahirt und Verdampfen des letzteren als Oel zurückblieb, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrte, aber durch Destillation mit Wasserdampf rein zu erhalten ist. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Anisyliden-Naphtylamin (β).



Gleiche Gewichtsmengen von Anisaldehyd und β-Naphtylamin wurden mit etwas absolutem Alkohol versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade behandelt, wobei sich nach dem Erkalten eine gelbbraune blätterige krystallinische Masse ausschied. Aus Alkohol erhielt ich glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 98°.

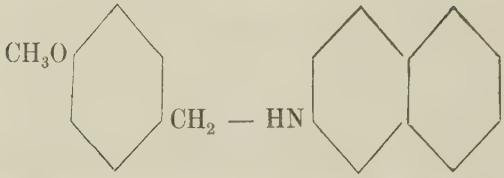
Beim Liegen an der Luft färben sich die Krystalle allmählich dunkler.

0,420 gr Subst. ergaben 1,2725 gr CO_2 u. 0,221 gr H_2O
0,311 „ „ „ 0,0172 „ N.

Ber.	Gef.
C 82,76 %	82,69 %
H 5,75 „	5,87 „
N 5,36 „	5,54 „

was obiger Formel entspricht.

Anisyl-β-Naphtylamin.



Obiges Condensationsproduct ergibt bei der Reduction eine weisse Krystallmasse. In Ligroin, Benzol und Alkohol leicht löslich, zeichnen sich die Lösungen des Rohproduktes durch Dichroismus aus, indem sie eine roth-violette Fluorescenz zeigen. Aus Alkohol fast weisse Blättchen, die bei 101° schmelzen.

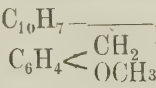
Analyse.

0,343 gr Subst. ergaben 1,034 gr CO_2 u. 0,199 gr H_2O
0,426 „ „ „ 1,283 „ 0,250 „ H_2O
0,392 „ „ „ 0,0212 „ N.

Ber.	Gef.	
C 82,13 %	82,53 %	82,16 %
H 6,46 „	6,50 „	6,54 „
N 5,32 „	5,41 „	

Die Salze der Base, schwer löslich in Wasser, sind ziemlich unbeständig, indem sie sich beim Eindampfen rasch unter Säureabspaltung zersetzen. Das Hydrochlorat, welches durch Zersetzen einer alkoholischen Lösung mit Salzsäure erhalten wurde, bildet hellgelbe Krystalle vom Schpkt. 195°. Das Platindoppelsalz liefert hellbraune Nädelchen.

Nitrosoanisyl-β-Naphtylamin.

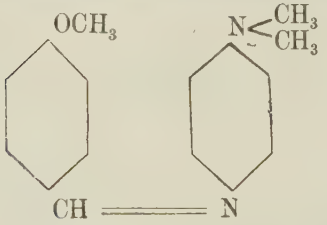


Da das Sulfat sowie Hydrochlorat schwer in Wasser löslich, wurden sie in Alkohol gelöst und mit der nöthigen Menge Natriumnitrit versetzt, wobei sich nach einigem Stehen ein rosa gefärbter Körper ausschied. Aus Alkohol erhält man ihn in schwach röthlich gefärbtrn Blättern, die bei 133° schmelzen; an der Luft färbt er sich dunkler, indem die Farbe in hellroth übergeht. Bei Behandlung mit Phenol und Schwefelsäure zeigt er eine blaue Färbung.

0,402 Subst. = 0,0389 N

Ber.	Gef.
9,59 % N	9,70 % N.

Anysiliden-Dimethylparaphenylendiamin.



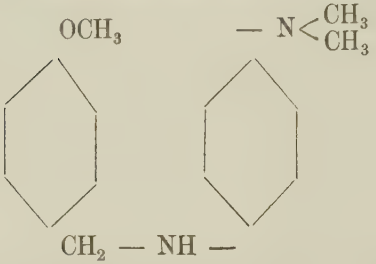
Beim Vermengen molecularer Verhältnisse von Anisaldehyd und Dimethylparphenylendiamin erstarrt die Masse auf dem Wasserbade zu einem Brei, der einige Zeit unter Zusatz von Alkohol erwärmt und umkrystallisirt, grüngelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 140° liefert; gleichzeitig bildet sich auch ein rother Farbstoff, der jedoch in Lösung bleibt unp durch Aufstreichen auf Thon entfernt wird. Beim Liegen an der Luft färbt sich das Product dunkler.

Analyse:

0,292 gr Subst. ergaben 0,881 gr CO_2 u. 0,1925 gr H_2O
0,312 „ „ „ 0,0349 gr N.

Ber.	Gef.
C 75,59 %	75,42 %
H 7,08 „	7,33 „
N 11,02 „	11,21 „ N.

Anisyldiamethylparaphenylendiamin.



Das Reductionsproduct bildet einen bei 104° schmelzenden hellgrün gefärbten Körper, der in Blättchen krystallisirt. In alkolischer Lösung zersetzt er sich beim Stehen ziemlich rasch, indem er sich dunkel färbt.

Analyse:

0,305 gr Subst. = 0,8355 CO_2 0,219 H_2O
0,269 „ „ = 0,299 N.

Ber.	Gef.
C 75,00 %	C 74,73 %
H 7,81 „	H 7,99 „
N 10,93 „	N 11,12 „

In Säuren ist der Körper leicht löslich, indem sich eine röthliche Lösung bildet. Der Nitrosokörper ist sehr zersetzlicher Natur, wurde deshalb nicht näher untersucht.

Fassen wir die bemerkenswerthen Punkte des Gefundenen noch einmal kurz zusammen, und stellen wir eine vergleichende Betrachtung zwischen den Eigenschaften der Anisylamine und denen der entsprechenden Benzylamine an, so finden wir Folgendes.

Im Allgemeinen haben die directen Condensationsproducte aus Anisaldehyd und primären Aminen einen höheren Schmelzpunkt aufzuweisen als die durch Reduction daraus derivirenden secundären Amine. Die Lösungen der letzteren haben mehr oder weniger Neigung Dichroïsmus zu zeigen. Besonders characteristisch sind einzelne Nitrosoverbindungen, währenddem sich hier auch der Unterschied zwischen Ortho- und Paratoluidin geltend macht, indem nur letzteres Derivat fest ist. Die Abkömmlinge des Phenylendiamins geben, ihrer Natur gemäss, weniger stabile Verbindungen, die Neigung zeigen sich zu zersetzen, haben aber einen stärker basischen Character als die andern Basen.

Das Monoanisylamin besitzt im Vergleich zu dem ihm entsprechenden Benzylamin einen um ca. 40° höher liegenden währenddem hier eigenthümlicher Weise das HCl-Salz um 20° niedriger schmilzt.

Währenddem das Dibenzylamin ein Oel ist, haben wir in dem Dianisylamin einen festen Körper, der bei 34° schmilzt. Aehnlich wie das Dibenzylamin zersetzt sich das Dianisylamin beim langsamen Destilliren, indem hier auch wohl ähnliche Spaltungsproducte gebildet werden.